

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-158581

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 D 163/00

171/02

識別記号

F I

C 0 9 D 163/00

171/02

審査請求 未請求 請求項の数12 F D (全 17 頁)

(21) 出願番号

特願平8-339121

(22) 出願日

平成 8 年(1996)12月 5 日

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番 1 号

(72) 発明者 高見 誠司

神奈川県平塚市東八幡 4 丁目17番 1 号 関

西ペイント株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化型缶用塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 低照射量においても、加工性、密着性、硬度、塗膜外観、耐レトルト性に優れた塗膜を形成できる、缶被覆用途に適した紫外線硬化型塗料を得る。

【解決手段】 (A) 分子中に脂環式エポキシ基を有する化合物10～90重量部と、(B) 分子中にオキセタン環を有する化合物10～90重量部と、化合物(A) 及び(B) の合計量100重量部に対して、(C) 分子中にオキセタン環とグリシジル基とをそれぞれ少なくとも1個有する共重合体1～30重量部、及び(D) 紫外線照射によりカチオンを発生するカチオン重合開始剤0.01～20重量部、を含有することを特徴とする紫外線硬化型缶用塗料組成物、およびこの塗料組成物を塗装し、紫外線を照射して硬化させてなる塗装金属缶の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 分子中に脂環式エポキシ基を有する化合物10～90重量部、及び(B) 分子中にオキセタン環を有する化合物10～90重量部と、化合物

(A) 及び(B) の合計量100重量部に対して、

(C) 分子中にオキセタン環とグリシジル基とをそれぞれ少なくとも1個有する共重合体1～50重量部、及び

(D) 紫外線照射によりカチオンを発生するカチオン重合開始剤0.01～20重量部を含有することを特徴とする紫外線硬化型缶用塗料組成物。

【請求項2】 分子中にオキセタン環を有する化合物

(B) が、(B-1) 分子中にオキセタン環及び水酸基をそれぞれ少なくとも1個有する化合物、及び(B-2) 分子中にオキセタン環を少なくとも2個有するか又はオキセタン環とエポキシ基とを有する化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物である請求項1記載の塗料組成物。

【請求項3】 分子中にオキセタン環を有する化合物

(B) が、化合物(B-1) と化合物(B-2) との組合わせからなる請求項2記載の塗料組成物。

【請求項4】 化合物(B) が、化合物(A) 及び

(B) の合計100重量部に対して、化合物(B-1) 5～60重量部と化合物(B-2) 5～60重量部とからなる請求項3記載の塗料組成物。

【請求項5】 カチオン重合開始剤(D) が、ヘキサフルオロフォスフェートアニオン( $\text{PF}_6^-$ )を有する化合物である請求項1記載の塗料組成物。

【請求項6】 共重合体(C) が、グリシジル基含有重合性不飽和モノマーとオキセタン環含有重合性不飽和モノマーとその他の重合性不飽和モノマーとの共重合体である請求項1記載の塗料組成物。

【請求項7】 その他の重合性不飽和モノマーが、ポリジメチルシロキサン鎖含有重合性不飽和モノマーである請求項6記載の塗料組成物。

【請求項8】 さらに潤滑性付与剤を、化合物(A) 及び(B) の合計量100重量部に対して、0.01～10重量部含有する請求項1記載の塗料組成物。

【請求項9】 潤滑性付与剤が、ポリオール化合物と脂肪酸とのエステル化物である脂肪酸エステルワックス及びシリコン系ワックスから選ばれる少なくとも1種である請求項8記載の塗料組成物。

【請求項10】 さらにエポキシ化ポリブタジエン樹脂を、化合物(A) 及び(B) の合計量100重量部に対して、0.1～50重量部含有する請求項1～8のいずれか一項に記載の塗料組成物。

【請求項11】 さらに樹脂微粒子を、化合物(A) 及び(B) の合計量100重量部に対して、0.1～50重量部含有する請求項1～10のいずれか一項に記載の塗料組成物。

【請求項12】 請求項1～11のいずれか一項に記載

の紫外線硬化型缶用塗料組成物を、金属板、樹脂フィルム積層金属板又はこれらの金属板を成型した金属缶に塗装し、紫外線を照射して硬化させることを特徴とする塗装金属缶の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は紫外線照射によって硬化させることができる、加工性、密着性、硬度、スリキズ性などの塗膜性能に優れ、特に塗膜外観、耐レトルト性に優れた塗膜を形成することのできる紫外線硬化型缶用塗料組成物、及びこの組成物を使用した塗装金属缶の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、紫外線硬化型塗料組成物としては、エポキシ基やビニル基を有するカチオン重合性化合物及び紫外線照射によりカチオンを発生するカチオン重合開始剤を含有するカチオン重合型塗料と、ラジカル重合性不飽和基を有するラジカル重合性化合物及び紫外線照射によりラジカルを発生するラジカル重合開始剤を含有するラジカル重合型塗料などが知られている。しかしながら、ラジカル重合型塗料は、硬化速度が比較的速いという特徴がある反面、素材への密着性、加工性が不十分であり、また酸素による硬化阻害があるため、表面の硬化性に劣り、特に薄膜(2～8 $\mu$ )での使用に際しては窒素封入などの設備が必要であるという問題点がある。一方、カチオン重合型塗料は、ラジカル重合型塗料と比較して、素材への密着性、加工性が良好であり、また窒素封入などの設備も必要としないなどの利点がある反面、硬化速度が遅いため、塗膜性能、特に塗膜外観、耐レトルト性が不十分であるという問題点がある。

【0003】 また、いずれの重合系も低照射量(100 mJ/cm<sup>2</sup>未満)では硬化性が不十分であるという問題がある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 そこで本発明者らは、窒素封入などの設備を必要としないで薄膜で、かつ低照射量での紫外線照射により硬化することができ、缶用塗料として必要とされる加工性、密着性、硬度、スリキズ性などの塗膜性能に優れ、特に塗膜外観、耐レトルト性に優れた塗膜を形成することができ、しかも紫外線照射後の後加熱後、優れた湯中硬度を示す塗膜を形成することができる紫外線硬化型塗料組成物を得ることを目的に、鋭意研究を行なった。その結果、今回、脂環式エポキシ化合物と、オキセタン環含有化合物と、オキセタン環とグリシジル基とを含有する共重合体と、カチオン重合硬化剤とを所定量配合することにより、上記目的を達成しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】 すなわち、本発明は、(A) 分子中に脂環式エポキシ基を有する化合物10～90重量部、及び

10

20

30

40

50

(B) 分子中にオキセタン環を有する化合物10~90重量部と、化合物(A)及び(B)の合計量100重量部に対して、(C) 分子中にオキセタン環とグリシジル基とをそれぞれ少なくとも1個有する共重合体1~30重量部、及び(D) 紫外線照射によりカチオンを発生するカチオン重合開始剤0.01~20重量部を含有することを特徴とする紫外線硬化型缶用塗料組成物を提供するものである。

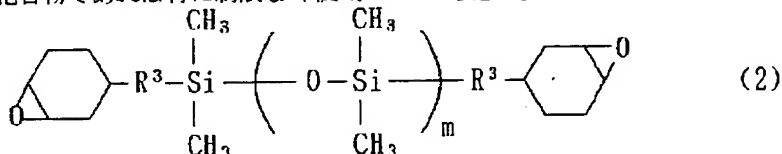
【0006】また、本発明は、上記の紫外線硬化型缶用塗料組成物を、金属板、樹脂フィルム積層金属板又はこれらの金属板を成型した金属缶に塗装し、紫外線を照射して硬化させることを特徴とする塗装金属缶の製造方法を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明組成物は、紫外線照射によってカチオン重合を起こして硬化可能な塗料組成物であり、以下にこの組成物における各成分について説明する。

【0008】分子中に脂環式エポキシ基を有する化合物(A)

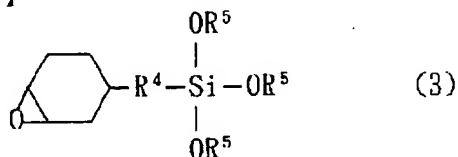
分子中に脂環式エポキシ基を有する化合物(A)〔以下、「エポキシ化合物(A)」と略称することがある〕としては、分子中に脂環式エポキシ基を1個以上、好ましくは1~2個有する化合物であれば特に制限なく使用



【0012】式中、2個のR<sup>3</sup>は同一又は異なり、それぞれ炭素原子数1~6のアルキレン基を表わし、mは0~25の整数を表わす。

【0013】

【化3】



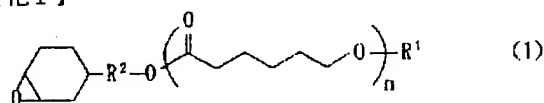
【0014】式中、R<sup>4</sup>は炭素原子数1~6のアルキレン基を表わし、3個のR<sup>5</sup>は同一又は異なり、それぞれ炭素原子数1~4のアルキル基を表わす。

【0015】上記式(1)において、R<sup>1</sup>が表わしうるアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状であり、その具体例としては、メチル、エチル、n-もしくはi-ブチル、n-、i-もしくはt-ペンチル、オクチル、シクロヘキシル基などが挙げられ、エポキシ基を有するアルキル基の具体例としては、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル基などを挙げることができる。R<sup>1</sup>が表わしうるアシル基は式R-COの基(ここでRは水素原子又は

\*することができ、具体例として、ジシクロペンタジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、ジ(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル)メチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、エチレン-1,2-ジ(3,4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸)エステル及び下記式(1)~(3)で示される化合物などを挙げることができる。これらの化合物は単独で又は2種以上組合わせて使用することができる。

【0009】

【化1】



【0010】式中、R<sup>1</sup>は水素原子、エポキシ基を有していてもよい炭素原子数1~8のアルキル基又はエポキシ基を有していてもよい炭素原子数1~12のアシル基を表わし、R<sup>2</sup>は炭素原子数1~6のアルキレン基を表わし、nは0~15の整数を表わす。

【0011】

【化2】

※はアルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アラール等有機基を表わす)であり、その具体例としては、ホルミル、アセチル、フヒオニル、ブチロイル、オクタノイル、ラウロイル、アクリロイル、メタクリロイル基、ベンゾイル基などが挙げられ、エポキシ基を有するアシル基の具体例としては、3,4-エポキシシクロヘキサンカルボニル基などを挙げることができる。R<sup>2</sup>が表わしうるアルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状であり、その具体例としては、メチレン、エチレン、1,2-もしくは1,3-プロピレン、ブチレン、シクロヘキシレン基などを挙げることができる。

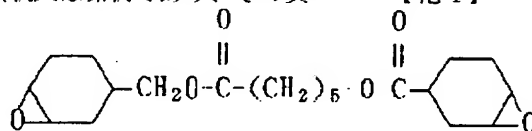
【0016】しかして、上記式(1)で示される化合物の代表例としては、nが0であるものとして、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアルコール、ジ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテルなどを挙げることができる。また、nが1~15、好ましくは1~6の整数であるものとして、nが1~15のいずれの整数において

5

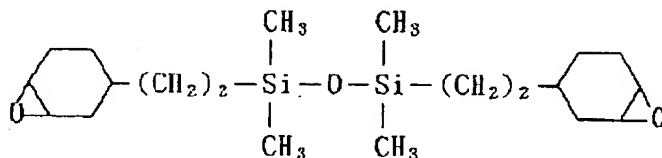
も、R<sup>1</sup>が水素原子であり且つR<sup>2</sup>がメチレン基である場合、R<sup>1</sup>が3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボニル基であり且つR<sup>2</sup>がメチレン基である場合、R<sup>1</sup>がアクリロイル基であり且つR<sup>2</sup>がメチレン基である場合、及びR<sup>1</sup>がメタクリロイル基であり且つR<sup>2</sup>がメチレン基である場合の化合物を挙げることができる。

【0017】前記式(2)において、R<sup>3</sup>が表わすアルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状であり、その具体例としては、メチレン、エチレン、1, 2-もしくは1, 3-プロピレン、ブチレン、シクロヘキシレン基などを挙げることができる。しかし、前記式(2)で示される化合物の代表例としては、2個のR<sup>3</sup>がいずれも1, 2-エチレン基であり且つmが0~25の整数である場合の化合物を挙げることができる。

【0018】前記式(3)において、R<sup>4</sup>が表わすアルキレン基は、直鎖状、分岐鎖状又は環状であり、その具\*



もしくは



【0021】で示される化合物を挙げることができる。

【0022】分子中にオキセタン環を有する化合物

(B)

本発明の塗料組成物において使用される化合物(B)は、カチオン重合開始剤の存在下に紫外線照射によって開環重合しうるオキセタン環

【0023】

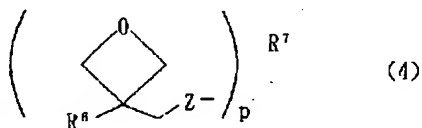
【化5】



【0024】を1分子中に少なくとも1個、好ましくは1~15個、より好ましくは1~4個有する化合物(以下、オキセタン化合物という)であり、具体的には、例えば、下記式(4)で示される化合物、並びに後記式(10)、(11)及び(12)で示される化合物等が包含される。

【0025】

【化6】



(4)

【0026】上記式(4)において、R<sup>6</sup>は水素原子、※50

6

\* 具体例としては、メチレン、エチレン、1, 2-もしくは1, 3-プロピレン、ブチレン、シクロヘキシレン基などを挙げることができる。しかし、前記式(3)で示される化合物の代表例としては、R<sup>4</sup>がエチレンであり且つ3個のR<sup>5</sup>がいずれもメチル基である場合の化合物、R<sup>4</sup>が1, 2-もしくは1, 3-プロピレン基であり且つ3個のR<sup>5</sup>がいずれもメチル基である場合の化合物等を挙げることができる。

【0019】以上に述べた分子中に脂環式エポキシ基を有する化合物のうち、特に好適なものとしては、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアルコール、3, 4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン又は下記式

【0020】

【化4】

※フッ素原子、炭素原子数1~6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基(例えば、メチル、エチル、n-もしくはi-プロピル、n-, i-もしくはt-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル基など)、炭素原子数1~6の直鎖状もしくは分岐鎖状フルオロアルキル基(例えば、モノフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロヘキシル基など)、アリル基、アリール基(例えば、フェニル、ナフチル、トリル、キシリル基など)、アラールキル基(例えば、ベンジル、フェネチル基など)、フリル基又はチエニル基を表わし; R<sup>7</sup>はpの値に対応する価数を有しそして水素原子又は1~4価の有機基を表わし; Zは酸素原子又は硫黄原子を表わし; pは1~4の整数である。

【0027】R<sup>7</sup>が表わしうる1~4価の有機基としては、O、S、N及びFから選ばれる少なくとも1種の異種原子及び/又はシロキサン結合を含有していてもよい、炭素原子数1~30の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状の1~4価の炭化水素基が挙げられる。

【0028】より具体的に、R<sup>7</sup>が表わしうる1価の基としては、例えば、炭素原子数1~6の直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキル基(例えば、メチル、エチ

7

8

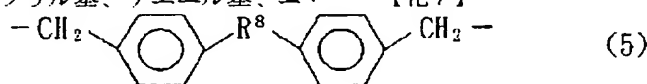
ル、n-もしくはi-プロピル、n-、i-もしくはt-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル基など)、炭素原子数1~6の直鎖状もしくは分岐鎖状アルコキシアルキル基(例えばメトキシエチル、エトキシエチル、ブトキシエチル、エトキシメチル基など)、炭素原子数1~6の直鎖状もしくは分岐鎖状フルオロアルキル基(例えば、モノフルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、パーフルオロエチル、パーフルオロプロピル、パーフルオロブチル、パーフルオロヘキシル基など)、アリル基、アリール基(例えば、フェニル、ナフチル、トリル、キシリル基など)、アラール基(例えば、ベンジル、フェネチル基など)、フリル基、チエニル基、エ\*

\*ボキシ含有基(例えば、グリシジル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル基など)等が挙げられる。

【0029】また、R<sup>7</sup>が表わしうる2価の基としては、例えば、直鎖状、分岐鎖状もしくは環状のアルキレン基(特に、メチレン、エチレン、1, 2-もしくは1, 3-プロピレン、ブチレン、シクロヘキシレン基などの炭素原子数1~15のアルキレン基)、炭素原子数4~30、好ましくは4~8のポリ(アルキレンオキシ)基(例えば、ポリ(エチレンオキシ)、ポリ(プロピレンオキシ)基など)、フェニレン基、キシリレン基、下記式(5)及び(6)

【0030】

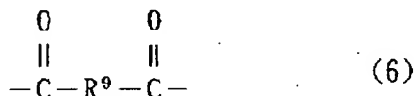
【化7】



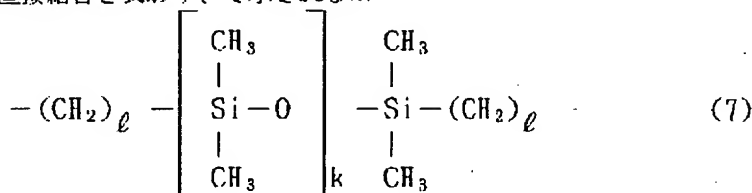
【0031】式中、R<sup>8</sup>はO、S、CH<sub>2</sub>、NH、S、O、SO<sub>2</sub>、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>又はC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を表わす、

【0032】

【化8】



【0033】式中、R<sup>9</sup>は炭素原子数1~6のアルキレン基、アリーレン基又は直接結合を表わす、で示される※

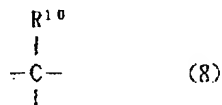


【0035】式中、kは1~6の整数を表わし、ℓは2又は3である。

【0036】さらに、R<sup>7</sup>が表わしうる3又は4価の基としては、例えば、下記式(8)~(11)

【0037】

【化10】



※基、アルキレン基とアルキレン基とが(ポリ)シロキサン鎖で結合された炭素原子数2~30、好ましくは2~6の基(例えば、該アルキレン基がエチレン又はプロピレン基であり、(ポリ)シロキサン鎖の分子量が130~15,000、特に130~500のもの、好ましくは下記式(7)で示されるもの)等が挙げられる。

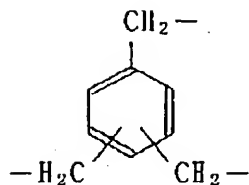
【0034】

【化9】

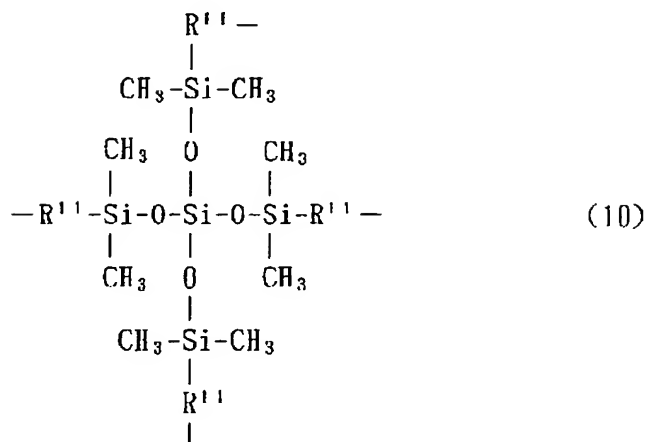
★【0038】式中、R<sup>10</sup>は炭素原子数1~6のアルキル基、例えばエチル基を表わす、

【0039】

【化11】



(9)

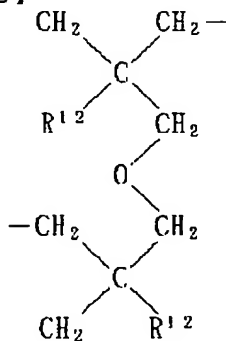


(10)

【0040】式中、4つの $R^{11}$ は同一又は異なり、それぞれ炭素原子数1～6のアルキレン基、例えばエチレン基を表わす、

【0041】

【化12】



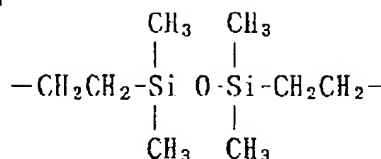
(11)

【0042】式中、2個の $R^{12}$ は同一又は異なり、それぞれ水素原子、フッ素原子、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数1～6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基又はチエニル基を表わす、で示される基等が挙げられる。

【0043】 $R^7$ が表わしうる1～4価の有機基のうち、1価又は2価の基が好適であり（すなわち、 $p$ は1又は2が好適であり）、中でも、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシルなどの炭素原子数1～6のアルキル基；アリル基；グリジル基；ビニル基；エトキシエチル、メトキシエチルなどの炭素原子数1～6のアルコキシアルキル基；ベンジル基；メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキシレンなどの炭素原子数1～6のアルキレン基； $p$ -キシリレン基；下記式

【0044】

\*【化13】



【0045】で示される基が好適である。

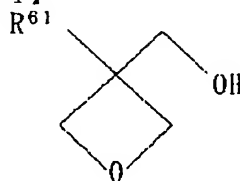
【0046】また、前記式(4)において、 $R^6$ としては、水素原子；メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシルなどの炭素原子数1～6のアルキル基；アリル基が好適であり、なかでも水素原子、メチル基、エチル基が好適である。

【0047】分子中にオキセタン環を少なくとも1個有する化合物(B)のうち、(B-1)分子中にオキセタン環及び水酸基をそれぞれ少なくとも1個、好ましくはそれぞれ1個づつ有する化合物、及び(B-2)分子中にオキセタン環を少なくとも2個又はオキセタン環をエポキシ基とを有する化合物が好適である。

【0048】上記オキセタン化合物(B-1)としては、例えば、 $p$ が1であり且つ $R^7$ が水素原子である場合の前記式(4)の化合物、特に下記式(4-1)で示される化合物を挙げることができる。

【0049】

【化14】



(4-1)

11

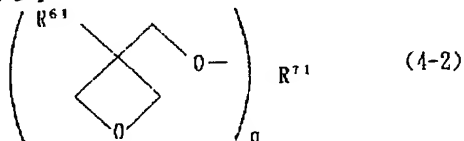
【0050】式中、 $R^{61}$  は、水素原子、フッ素原子、炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐鎖状アルキル基、炭素原子数1～6の直鎖状もしくは分岐鎖状フルオロアルキル基又はアリル基を表わす。

【0051】上記式(4-1)で示される化合物の代表例としては、 $R^4$  がエチル基である場合の式(4-1)の化合物を挙げることができる。

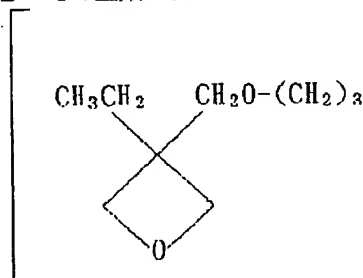
【0052】また、上記オキセタン化合物(B-2)のうち、分子中にオキセタン環を少なくとも2個有する化合物(以下、ポリオキセタン化合物という)としては、 $p$  が2～4の整数である場合の前記式(4)の化合物が挙げられ、中でも、下記式(4-2)で示される化合物が好適である。

【0053】

【化15】



【0054】式中、 $R^{61}$  は前記と同じ意味を有し、 $R^{71}$  は式(4)において $R^7$  に対して定義した2～4価の有機基を表わし、 $q$  は2～4の整数を表わす。



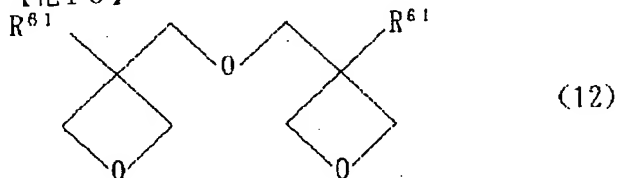
12

\*【0055】上記式(4-2)で示される化合物の代表例としては、 $R^{61}$  がエチル基であり且つ $R^{71}$  が1, 4-テトラメチレン基、ドデカメチレン基、 $o$ -,  $m$ -もしくは $p$ -キシリレン基、 $R^9$  がエチレン基である上記式(6)の基又は上記式(7)の基である場合の式(4-2)の化合物を挙げることができる。

【0056】ポリオキセタン化合物としては、上記式(4-2)で示される化合物のほかに、下記式(12)、(13)及び(14)で示される化合物を挙げることができる。

【0057】

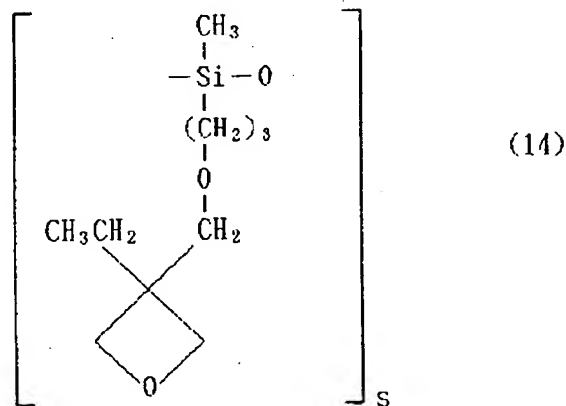
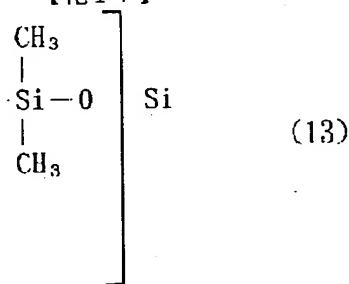
【化16】



【0058】式中、2個の $R^{61}$  は同一又は異なり、それぞれ前記と同じ意味を有し、特にエチル基が好適である。

【0059】

【化17】



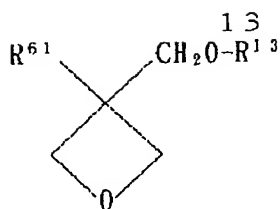
【0060】式中、 $s$  は25～200の整数を表わす。

【0061】さらに、前記オキセタン化合物(B-2)のうち、分子中にオキセタン環をエポキシ基とを有する化合物(以下、エポキシ含有オキセタン化合物という)は、分子中にオキセタン環とエポキシ基とをそれぞれ1個づつ有する、好ましくは分子量が1000未満の化合

※物を包含し、具体的には、例えば下記式(15)で示される化合物を挙げることができる。

【0062】

【化18】



(15)

【0063】式中、 $R^{13}$ はエポキシ基含有基を表し、 $R^{61}$ は前記と同じ意味を有する。

【0064】エポキシ含有オキセタン化合物の代表例としては、上記式(15)において、 $R^{61}$ がエチル基であり且つ $R^{13}$ がグリシジル基又は3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル基である場合の化合物が挙げられる。

【0065】以上に述べたオキセタン化合物(B)は、それぞれ単独で使用する事ができ、又は2種もしくはそれ以上を組合わせて使用することができる。殊に、前記の化合物(B-1)と化合物(B-2)とを組合わせて使用するのが好適である。併用する場合のオキセタン化合物(B-1)及び(B-2)のそれぞれの使用量は、前記エポキシ化合物(A)とオキセタン化合物(B-1)及び(B-2)の合計量が100重量部となる割合において、オキセタン化合物(B-1)は5~60重量部、好ましくは5~40重量部、さらに好ましくは10~30重量部、そしてオキセタン化合物(B-2)は5~60重量部、好ましくは5~40重量部、さらに好ましくは10~30重量部の範囲内とすることができる。

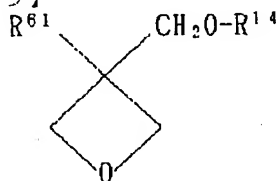
【0066】分子中にオキセタン環とグリシジル基とをそれぞれ少なくとも1個有する共重合体(C)

本発明の塗料組成物において使用される共重合体(C)は、分子中にオキセタン環とグリシジル基とをそれぞれ少なくとも1個有する共重合体であり、例えば、オキセタン環含有重合性不飽和モノマー(以下、「オキセタンモノマー」と略称することがある)、グリシジル基含有重合性不飽和モノマー(以下、「グリシジルモノマー」と略称することがある)及び必要に応じて、これらのモノマーと共重合可能なその他のモノマー(以下、「他のモノマー」と略称することがある)を共重合することにより得ることができる。

【0067】上記オキセタンモノマーとしては、下記式(16)で示される化合物を挙げることができる。

【0068】

【化19】



(16)

【0069】式中、 $R^{14}$ は重合性不飽和基含有基を表し、 $R^{61}$ は前記と同じ意味を有する。

【0070】上記式(16)において、 $R^{14}$ で表される

14

重合性不飽和基含有基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基、クロトノイル基、モノエステルイタコノイル基、モノエステルマレオイル基、モノエステルフマロイル基、シンナモイル基などを挙げることができる。上記モノエステルイタコノイル基、モノエステルマレオイル基、モノエステルフマロイル基におけるモノエステルとしては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシルなどの炭素数1~6のアルキルエステルが好適である。

10 【0071】オキセタンモノマーの代表例としては、上記式(16)において、 $R^{14}$ がエチル基であり、且つ $R^{61}$ がアクリロイル基又はメタクリロイル基である場合の化合物を挙げることができる。

【0072】上記オキセタンモノマーと共重合される前記グリシジルモノマーとしては、グリシジル基を含有する重合性不飽和モノマーであれば特に制限なく使用することができるが、代表例として、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルアクリレート、メチルグリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテルなどを挙げることができる。これらのうち、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートが好適に使用される。

20 【0073】上記オキセタンモノマー、グリシジルモノマーと共重合可能な他のモノマーは、得られる共重合体(C)の目的とする性能などに応じ、必要に応じて適宜使用されるモノマーであり、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-、i-又はt-ブチルアクリレート、n-、i-もしくはt-ブチルメタアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、オクチルアクリレート、オクチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等の如きアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1~24のアルキル又はシクロアルキルエステル；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレートなどのアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1~8個のヒドロキシアシルエステル；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸などの $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミドなどのアクリルアミドもしくはメタクリルアミド又はこれらの誘導体；スチレン、ビニ



ルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体；プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ビニルピバレート、ベオバモノマー（シェル化学社製、分岐脂肪酸のビニルエステル）、サイラブレンFM0711、同FM0721、同FM0725（以上、いずれもチッソ社製、末端にメタクリロイル基を有するポリジメチルシロキサンマクロモノマー）などのその他のビニル単量体を挙げることができる。

【0074】共重合体（C）は、上記オキセタンモノマー、グリシジルモノマー及び必要に応じて他のモノマーからなるモノマー成分を、例えばラジカル重合開始剤の存在下または不存在下に、溶液重合、塊状重合、乳化重合、懸濁重合などのそれ自体既知の重合方法にて重合することにより得ることができる。共重合体（C）は、数平均分子量が1,000～100,000、好ましくは2,000～50,000の範囲内にあることが好適である。

【0075】共重合体（C）の重合における各モノマー成分の配合割合は、モノマー成分合計量100重量部に

対し、以下の範囲内にあることが好適である。

【0076】オキセタンモノマー：5～90重量部、好ましくは10～60重量部

グリシジルモノマー：10～95重量部、好ましくは20～80重量部

他のモノマー：0～85重量部、好ましくは10～70重量部。

【0077】共重合体（C）において、オキセタン環の濃度は0.05～5.0当量/kg、好ましくは0.1～3.0当量/kg、そしてグリシジル基の濃度は、

0.1～7.0当量/kg、好ましくは0.2～5.0当量/kgの範囲内にあることが好ましい。

【0078】共重合体（C）の重合において、他のモノマーとして、サイラブレンFM0721などのポリジメチルシロキサンマクロモノマーを使用することによ

10

＊り、得られる塗膜のレベリング性や、レトルト処理後における塗膜の滑性を向上させることができる。

#### 【0079】カチオン重合開始剤（D）

本発明において使用されるカチオン重合開始剤（D）は、紫外線照射によってカチオンを発生して重合を開始させる化合物であり、例えば、下記式（I）～（XV）で示されるヘキサフルオロアンチモネート塩、ペンタフルオロヒドロキシアニチモネート塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアルゼネート塩及びその他のカチオン重合開始剤を挙げることができる。

#### 【0080】 $Ar_2I^+ \cdot X^-$ (I)

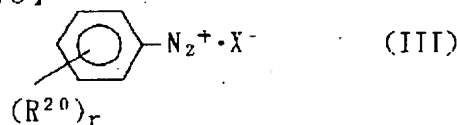
式中、Arはアリール基、例えばフェニル基を表わし、 $X^-$ は $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 又は $AsF_6^-$ を表わす、

#### $Ar_3S^+ \cdot X^-$ (II)

式中、Ar及び $X^-$ は上記と同じ意味を有する、

#### 【0081】

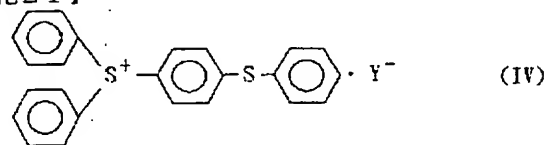
#### 【化20】



【0082】式中、 $R^{20}$ は炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシ基を表わし、rは0～3の整数を表わし、 $X^-$ は上記と同じ意味を有する、

#### 【0083】

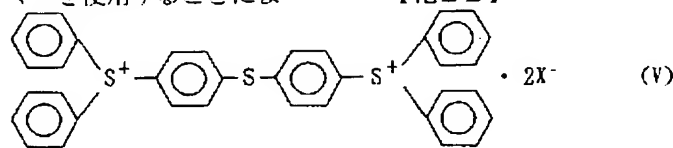
#### 【化21】



【0084】式中、 $Y^-$ は $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 又は $SbF_6(OH)^-$ を表わす、

#### 【0085】

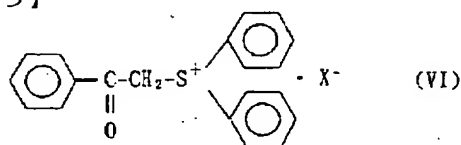
#### 【化22】



【0086】式中、 $X^-$ は上記と同じ意味を有する、

#### 【0087】

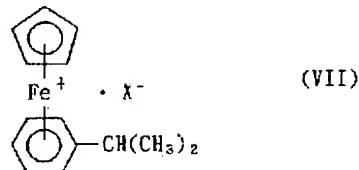
#### 【化23】



【0088】式中、 $X^-$ は上記と同じ意味を有する、

#### 【0089】

#### ※【化24】

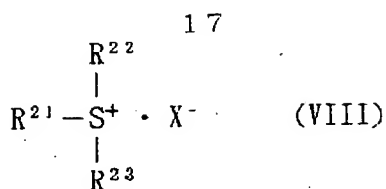


【0090】式中、 $X^-$ は上記と同じ意味を有する、

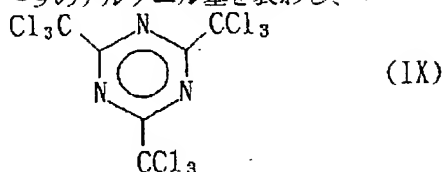
#### 【0091】

#### 【化25】

※50



【0092】式中、 $R^{21}$ は炭素原子数7～15のアラルキル基又は炭素原子数3～9のアルケニル基を表わし、\*

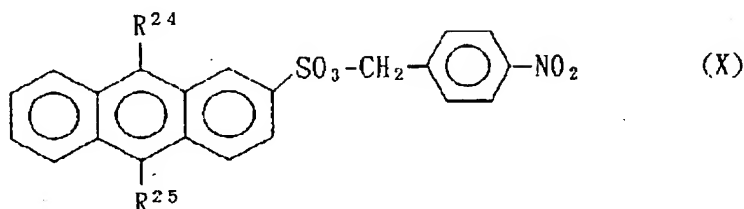


18

\*  $R^{22}$ は炭素原子数1～7の炭化水素基又はヒドロキシフェニル基を表わし、 $R^{23}$ は酸素原子又は硫黄原子を含有していてもよい炭素原子数1～5のアルキル基を表わし、 $X^-$ は上記の意味を有する、

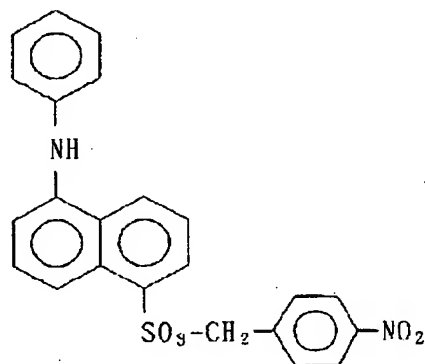
【0093】

【化26】

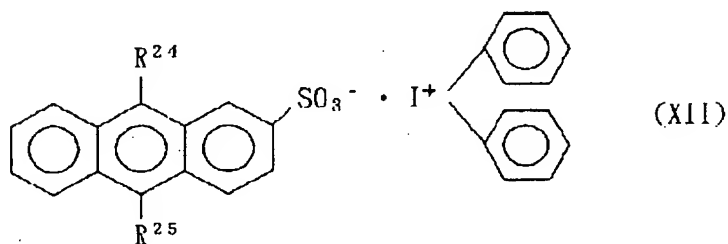


【0094】式中、 $R^{24}$ 及び $R^{25}$ はそれぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基又は炭素数1～12のアルコキシ基を表わす、

※

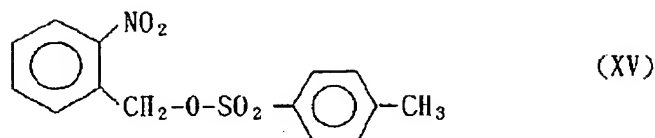
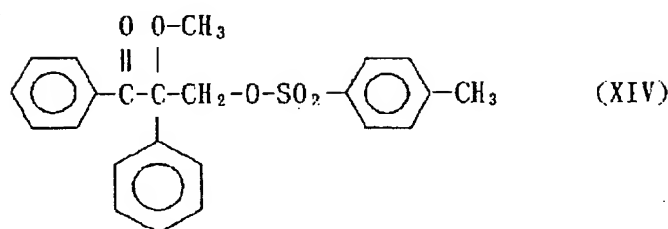
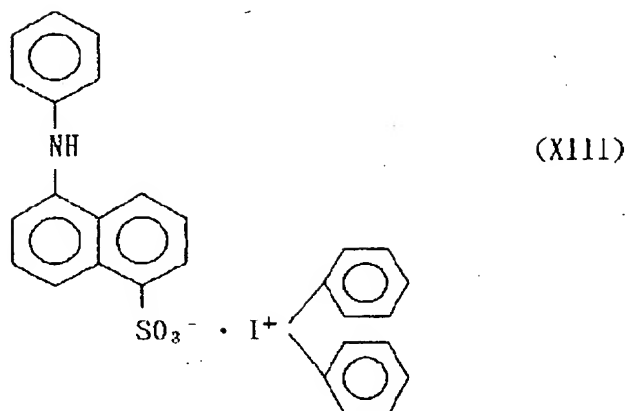


(XI)



【0096】式中、 $R^{24}$ 及び $R^{25}$ は上記と同じ意味を有する、

★【0097】  
★【化28】



【0098】カチオン重合開始剤(C)としては市販品を使用することもでき、市販品としては、例えば、サイラキュアUVI-6970、同UVI-6974、同UVI-6990(以上、いずれも米国ユニオンカーバイト社製)、イルガキュア264(チバガイギー社製)、CIT-1682(日本曹達(株)製)などを挙げるることができる。

【0099】以上に述べたカチオン重合開始剤のうち、毒性、汎用性等の観点から、ヘキサフルオロフォスフェートアニオン( $\text{PF}_6^-$ )を有する化合物が好ましい。

【0100】本発明の塗料組成物には、必須成分である上記(A)、(B)、(C)及び(D)成分以外に、必要に応じて、潤滑性付与剤；増感剤；硬化を著しく阻害しない量の着色顔料、体質顔料などの顔料類、染料；ポリオール樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、エポキシ化ポリブタジエン樹脂などの改質樹脂；有機樹脂微粒子；溶剤などを配合することができる。

【0101】上記潤滑性付与剤は、得られる塗膜の潤滑性を向上させる目的で配合されるものであり、例えば、ポリオール化合物と脂肪酸とのエステル化合物である脂肪酸エステルワックス、シリコン系ワックス、フッ素系ワックス、ポリオレフィンワックス、動物系ワックス、植物系ワックスなどのワックス類を挙げることができる。

【0102】上記脂肪酸エステルワックスの原料となる\*

ポリオール化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,3-又は1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、グリセリン、ジ又はそれ以上のポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどを挙げることができる。これらのうち、1分子中に3個以上の水酸基を有するポリオール化合物が好ましく、中でもポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールが好適である。

【0103】上記脂肪酸エステルワックスのもう一方の原料となる脂肪酸としては、飽和又は不飽和の脂肪酸を挙げることができ、炭素原子数6~32の脂肪酸であることが好ましい。好適な脂肪酸の具体例としては、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸などの飽和脂肪酸；カプロレイン酸、ウンデシレン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エレオステアリン酸、セトレイン酸、エルカ酸、リカン酸、リシノール酸、アラキドン酸などの不飽和脂肪酸を挙げることができる。

【0104】脂肪酸エステルワックスとしては、上記ポリオール化合物の水酸基の数の少なくとも1/3が脂肪酸でエステル化されたものが好ましい。

【0105】シリコン系ワックスとしては、例えば、BYK-300、BYK-320、BYK-330 [以上、BYK Chemie (ビック ケミー) 社製]、シルウェットL-77、シルウェットL-720、シルウェットL-7602 [以上、日本ユニカー (株) 製]、ペイントッド29、ペイントッド32、ペイントッドM [以上、ダウ コーニング社製]、信越シリコンKF-96 [信越化学社製] 等が挙げられ、また、フッ素系ワックスとしては、例えば、シャムロックワックスSST-1MG、シャムロックワックスSST-3、シャムロックワックスフルオロスリップ231 [以上、シャムロック ケミカルズ社製]、POLYFLUO (ポリフルオ) 120、同150、同400 [マイクロパウダーズ社] 等が挙げられる。

【0106】ポリオレフィンワックスとしては、例えば、シャムロックワックスS-394、シャムロックワックスS-395 [以上、シャムロック ケミカルズ社製]、ヘキストワックスPE-520、ヘキストワックスPE-521 [以上、ヘキスト社製]、三井ハイワックス [三井石油化学工業社製] 等が挙げられ、さらに、動物系ワックスとしては、例えば、ラノリン、蜜ろう等が挙げられ、植物系ワックスとしては、例えば、カルナウバワックス、水ろう等が挙げられる。

【0107】以上に述べた如き潤滑性付与剤は単独で又は2種もしくはそれ以上を組合わせて使用することができる。潤滑性付与剤の配合量は、エポキシ化合物(A)とオキセタン化合物(B)との合計量100重量部に対して、通常10重量部以下、好ましくは0.1~5重量部、さらに好ましくは0.5~3重量部の範囲内とすることができる。

【0108】上記潤滑性付与剤のうち、シリコン系ワックスは、塗装硬化後レトリート処理前における潤滑付与性に優れており、また、脂肪酸エステルワックスは、塗装硬化しレトリート処理後における潤滑付与性に優れている。したがって、シリコン系ワックス及び脂肪酸エステルワックスから選ばれる少なくとも1種を配合することが好ましい。なかでもエポキシ化合物(A)とオキセタン化合物(B)との合計量100重量部に対して、シリコン系ワックス0.01~5重量部と脂肪酸エステルワックス0.1~5重量部とを併用すると、レトリート処理前後における潤滑付与性に優れた塗膜とすることができる。

【0109】前記増感剤は、紫外線による硬化性をさらに向上させる目的で配合されるものであり、例えば、ビレン、ペリレン、アクリジンオレンジ、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、ベンゾフラビンなどを挙げることができる。この増感剤の配合量は、エポキシ化合物(A)とオキセタン化合物(B)との合計量100重量部に対して通常10重量部以下、好ましくは3重量部以下の範囲内で使用される。

【0110】また、改質樹脂を配合する場合には、該改質樹脂は、エポキシ化合物(A)とオキセタン化合物(B)の合計量100重量部に対して通常0.1~50重量部、特に5~20重量部の範囲内で使用することが好ましい。改質樹脂としては、中でも、エポキシ化ポリブタジエン樹脂が塗膜の加工性、密着性等の改良に特に効果的である。

【0111】前記有機樹脂微粒子としては、粒子径が50~500nmの範囲内の有機樹脂微粒子が好ましく、例えば内部が3次元架橋したアクリル樹脂微粒子などを挙げることができる。有機樹脂微粒子としては、有機重合体を粉碎して微粒子化したもの；乳化剤の存在下に水中でエマルジョン重合して得られる重合体微粒子を乾燥、粉碎したもの；高分子安定剤の存在下に有機溶剤中でディスページョン重合して得られる重合体微粒子を乾燥、粉碎したものなどを挙げることができる。本発明の塗料組成物に有機樹脂微粒子を配合することによって塗膜の密着性及び加工性を改良することができる。有機樹脂微粒子を配合する場合には、該有機樹脂微粒子の配合量は、エポキシ化合物(A)とオキセタン化合物(B)の合計量100重量部に対して通常0.1~50重量部、特に1~10重量部の範囲内であることが好ましい。

#### 【0112】塗料組成物

本発明の塗料組成物は、以上に述べた各成分を混合し、均一な塗料組成物となるように攪拌することにより調製することができる。例えば、各成分を混合し、必要に応じて加温 (例えば50℃程度) し、ディソルバーなどの攪拌機にて均一になるまで、例えば10分間程度攪拌することにより調製することができる。

【0113】その際のエポキシ化合物(A)、オキセタン化合物(B)、共重合体(C)及びカチオン重合開始剤(D)の使用割合は下記のとおりとすることができる。

【0114】すなわち、エポキシ化合物(A)とオキセタン化合物(B)は、両者の合計量が100重量部となる割合において、化合物(A)は10~90重量部、好ましくは20~70重量部、さらに好ましくは30~60重量部、そして化合物(B)は10~90重量部、好ましくは30~80重量部、さらに好ましくは40~70重量部の範囲内で使用することができる。両者の合計量100重量部中において、エポキシ化合物(A)の量が10重量部未満となると、得られる塗膜の硬度、密着性が劣り、一方、エポキシ化合物(A)の量が90重量部を超えると、低照射量の紫外線照射による塗膜の硬化性、耐レトリート性が劣る。

【0115】共重合体(C)の使用量は、エポキシ化合物(A)及びオキセタン化合物(B)の合計量100重量部に対して、共重合体(C)は1~50重量部、好ましくは3~30重量部、さらに好ましくは5~20重量

部の範囲内とすることができる。共重合体(C)の量が1重量部未満では、低照射量での紫外線照射の際の後加熱後の塗膜の湯中硬度、塗膜の付着性、塗膜硬度などが低下し、一方、共重合体(C)の量が50重量部を超えると、特に低照射量での紫外線照射による硬化性が劣り、塗膜の硬度、耐レトルト性が低下する。

【0116】また、カチオン重合開始剤(D)の使用量は、エポキシ化合物(A)及びオキセタン化合物(B)の合計量100重量部に対して、カチオン重合開始剤(D)は0.01~20重量部、好ましくは0.1~10重量部、さらに好ましくは1~5重量部の範囲内とすることができる。

【0117】本発明の紫外線硬化型缶用塗料組成物は、紫外線硬化性を有しており、ブリキ、アルミニウム、ティンフリースチール、鉄、亜鉛、銅、亜鉛メッキ銅板、亜鉛と他の金属との合金メッキ銅板などの金属缶に成型加工される金属板(この金属板には磷酸亜鉛処理やクロメート処理などの化成処理が施されていてもよい)；これらの金属板に、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリ塩化ビニルなどの樹脂フィルムが積層されてなる樹脂フィルム積層金属板；又はこれらの金属板を成型した金属缶に塗装し、紫外線を照射することによって硬化塗膜を形成することができる。塗装膜厚は、用途によって適宜選択することができるが、通常、乾燥塗膜厚として約2~20 $\mu\text{m}$ 、好ましくは約2~8 $\mu\text{m}$ の範囲内とすることができる。

【0118】本発明の紫外線硬化型缶用塗料組成物は、例えば、ロールコート塗装、スプレー塗装、ハケ塗り、バーコート塗装、ローラー塗り、シルクスクリーン印刷などの塗装法によって塗装することができる。塗膜が溶剤を含有する場合には、塗装後、加熱などにより溶剤を除去した後、塗膜は紫外線照射によって硬化されるが、照射条件は塗装された塗料組成物の種類や膜厚等に応じて適宜変えることができる。照射する紫外線の波長としては、通常、200~600nmの範囲内が適当であり、カチオン重合開始剤の種類等に応じて、感度の高い波長を有する照射源を適宜選択して使用することができる。

【0119】紫外線の照射源としては、例えば、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアーク、メタルハライドランプ、太陽光などを挙げることができる。塗膜への照射条件は、通常、線量が10~1,000 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、特に50~500 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ となる範囲内が適している。

【0120】また、紫外線照射後、必要に応じて塗膜を加熱してもよい。加熱によって塗膜中の未反応物の低減

および紫外線照射による塗膜の硬化性や成型加工によって発生した塗膜の歪みの緩和を行なうことができる。この加熱によって塗膜の硬度や密着性の向上を行なうことができる場合がある。上記加熱は、通常、150~250℃の雰囲気温度で1~30分間の条件で行なうことができる。

【0121】

【発明の効果】本発明の紫外線硬化型缶用塗料組成物は、エポキシ化合物(A)とオキセタン化合物(B)と共重合体(C)とを被膜形成性樹脂成分として含有しており、カチオン重合開始剤の存在下で、窒素封入などの設備を必要とすることなく、低照射量の紫外線照射によっても効率よくカチオン重合により硬化させることができ、薄膜においても缶用塗料として必要とされる加工性、密着性、硬度、耐スリキズ性などの塗膜性能に優れており、さらに、塗膜外観、耐レトルト性にも優れた塗膜を形成することができる。したがって、本発明の塗料組成物は、缶外面用の塗料として特に好適である。

【0122】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。なお、「部」及び「%」は、いずれも重量基準によるものとする。

【0123】分子中にオキセタン環とグリシジル基をそれぞれ少なくとも1個有する共重合体(C)の製造製造例1

攪拌機及び冷却器を備えたフラスコに、トルエン500部を仕込み、攪拌しながら95℃まで加温した。ついで同温度に保持しながら、この中に、3-エチル-3-(メタクリロイルオキシメチル)-オキセタン100部、グリシジルメタクリレート150部、n-ブチルメタクリレート250部及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル50部を予め混合溶解した混合物を4時間かけて滴下し、重合を行った後、減圧蒸留によりトルエンを除去して共重合体(C)を得た。得られた共重合体(C)は数平均分子量約3,000、オキセタン環濃度1.1当量/kg、及びグリシジル基濃度2.3当量/kgを有していた。

【0124】製造例2~7

製造例1において、滴下する混合物の組成を下記表1に示すとおりとする以外は、製造例1と同様に行い各種共重合体を得た。得られた共重合体の数平均分子量、オキセタン環濃度及びグリシジル基濃度を下記表1に示す。製造例6及び7で得た共重合体は比較用の共重合体である。表1における各成分の量は、重量部による表示である。

【0125】

【表1】

表1

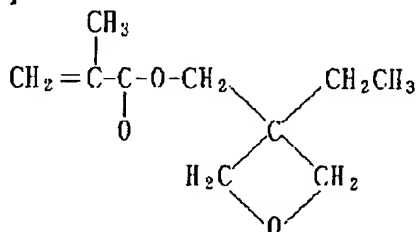
	製 造 例						
	1	2	3	4	5	6	7
OXMA (注1)	100	100	25	100	100		100
GMA (注2)	150	150	50	300	150	150	
n-BMA (注3)	250	200	425	100	250	350	250
ECMMA (注4)							150
FM0721 (注5)		50					
AIBN (注6)	50	50	50	50	25	50	50
数平均分子量	3,000	8,000	3,000	3,000	5,000	3,000	3,000
オキセタン環濃度 (当量/kg)	1.1	1.1	0.27	1.1	1.1	0	1.1
グリシジル基濃度 (当量/kg)	2.3	2.3	0.76	4.5	2.3	2.3	0

【0126】表1における(注)は、それぞれ下記のと  
おりの意味を表す。

【0127】(注1) OXMA: 3-エチル-3-(メ  
タクリロイルオキシメチル)-オキセタンであり、下記  
式で示される。

【0128】

【化29】



【0129】(注2) GMA: グリシジルメタクリレ  
ート。

【0130】(注3) n-BMA: n-ブチルメタクリ  
レート。

【0131】(注4) ECMMA: 3, 4-エポキシシ  
クロヘキシルメチルメタクリレート。

(注5) FM0721: チッソ社製、商品名「サイラ  
プレーンFM0721」、ポリジメチルシロキサン鎖を有  
するメタクリル酸エステル、分子量約5,000。

【0132】(注6) AIBN: 2, 2'-アゾビスイ\*

\* ソブチロニトリル。

【0133】実施例1

3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポ  
キシシクロヘキサノールボキシレート(表2中、「化合  
物A-1」と表示する) 60部、3-エチル-3-ヒド  
ロキシメチルオキセタン(表2中、「化合物B-1-  
1」と表示する) 20部、前記式(12)においてR<sup>61</sup>  
のいずれもがエチル基である化合物(表2中、「化合物  
B-2-1」と表示する) 20部、製造例1で得た共重  
合体10部、サイラキュアUVI-6990(米国、ユ  
ニオンカーバイド社製、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>を有する光カチオン重  
合開始剤) 6部、重合度10のポリグリセリンであるデ  
カグリセリンエーテル(1分子中に水酸基を12個有す  
る) 1モルとラウリン酸10モルとを反応させてなる脂  
肪酸エステルワックス1部及びペイントッドM(ダウ  
コーニング社製、シリコンワックス) 0.2部を配合し、  
50℃に保持して20分間攪拌して紫外線硬化型缶用塗  
料組成物を得た。

【0134】実施例2~13及び比較例1~6

下記表2に示す配合とする以外、実施例1と同様に行  
い、各紫外線硬化型缶用塗料組成物を得た。

【0135】

【表2】

表2

	実 施 例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
化合物A-1	60	60	60	60	60	40	60	20	70	60
DECH (注7)						20				
化合物B-1-1	20	20	20	20	20	20	20	30	15	20
化合物B-2-1	20	20	20	20	20	20		50	15	20
GOX (注8)							20			
共重合体 (C)										
種類 (製造例No.)	1	2	3	4	5	1	1	1	1	1
量	10	10	10	5	15	10	10	20	5	10
R-45EPI (注9)										
有機樹脂微粒子b(注10)										
サイラキュアUVI-6990	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
脂肪酸エステル										
ワックスa	1	1	1	1	1	1	1	1	1	--
ベイントッドM	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	--

【0136】

\*20\*【表3】

表2 (続き)

	実 施 例			比 較 例					
	11	12	13	1	2	3	4	5	6
化合物A-1	60	60	60	60	60	60	60	8	52
DECH (注7)									
化合物B-1-1	40		20	20	20	20	20	46	4
化合物B-2-1		40	20	20	20	20	20	46	4
GOX (注8)									
共重合体 (C)									
種類 (製造例No.)	1	1	1	6	7	1		1	1
量	10	10	10	10	10	55		10	10
R-45EPI (注9)		10							
有機樹脂微粒子b(注10)			5						
サイラキュアUVI-6990	6	6	6	6	6	8.5	8.5	6	6
脂肪酸エステル									
ワックスa	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ベイントッドM	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

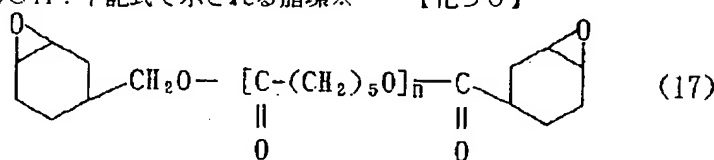
【0137】表2における(注)は、それぞれ下記のと  
おりの意味を表す。

※式エポキシ基を分子中に2個有する化合物。

【0139】

【0138】(注7) DECH: 下記式で示される脂環※

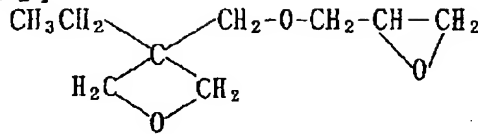
【化30】



【0140】(注8) GOX: 3-エチル-3-(グリ ★される。

シジルオキシメチル)-オキセタンであり、下記式で示★50 【0141】

## 【化31】



【0142】(nは平均3の数を示す。)

(注9) R-45EPI: ナガセ化成工業(株)製、商品名「デナレックスR-45EPI」、エポキシ化ポリブタジエン樹脂。

【0143】(注10) 有機樹脂微粒子(b): 下記の製造方法により製造した重合体微粒子水分散液をステンレスバット上に載せ、60℃の電気熱風式乾燥機などで乾燥させた固形樹脂を粉碎してなる、粒子径約80nmの有機樹脂微粒子。

## 【0144】製造方法

フラスコ中に、脱イオン水3540部及び三洋化成(株)製、「エレミノールJS-2」(スルホコハク酸系アリル基含有アニオン性反応性乳化剤の39%水溶液)51部を配合し、撹拌しながら90℃まで昇温した。このものに2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]12.5部を脱イオン水500部に溶解した重合開始剤水溶液の20%を加えた。ついでスチレン47.0部、n-ブチルアクリレート47.0部及び1,6-ヘキサジオールジアクリレート6.0部のモノマー混合物の5%を加えた。ついでさらに30分間撹拌した後、残りのモノマー混合物及び重合開始剤水溶液の滴下を開始した。モノマー混合物の滴下は3時間で、重合開始剤水溶液の滴下は3.5時間かけて行い、その間重合温度は90℃に保持した。重合開始剤水溶液の滴下終了後も90℃に30分間保持した後、室温に冷却し固形分約20%の、内部が3次元架橋した重合体微粒子水分散液を得た。

## 【0145】試験塗板の作成

上記実施例及び比較例で得た各塗料組成物を、厚さ0.20mmのティンフリースチール板(TFS)、及び厚さ0.20mmのティンフリースチール板に厚さ12μmのホモPET(ポリエチレンテレフタレート)シートを熱圧着したPET鋼板に、それぞれ乾燥膜厚が5μmとなるように塗装し、紫外線照射を高圧水銀灯(160W/cm)を用い、塗装板との距離15cmから、エネルギー線量が80mJ/cm<sup>2</sup>となるように行ない塗膜を硬化させて試験塗板とした。

【0146】得られた各試験塗板について下記の試験方法に基づいて試験を行なった。なお、試験はすべて20℃において行なった。

## 【0147】試験方法

鉛筆硬度: 試験塗板の塗膜に、JIS K-5400 8.4.2(1990)に規定する鉛筆引っかき試験で

行った。評価はやぶれ法で行った。

【0148】耐衝撃性(デュボン式): JIS K-5400 8.3.2(1990)に準じデュボン衝撃試験機を用い試験塗板に塗膜面の反対側から、撃芯の直径3/8インチ、落錘荷重500g、落錘高さ50cmの条件で衝撃加工を行い、加工部をマイクロスコープで観察し、以下の基準によって評価した。

## 【0149】

◎: クラックも塗膜の剥がれも全く見られない

○: わずかにクラックが見られるが塗膜の剥がれは見られない

△: かなりのクラックが見られるが塗膜の剥がれは見られない

×: 塗膜の剥がれが見られる

密着性: JIS K-5400 8.5.2(1990)

基盤目テープ法に準じて、試験塗板の塗板面に1.5mm×1.5mmのマスを100個作成し、その表面に粘着セロハンテープを貼着し、急激に剥がした後のマス目の状態を以下の基準によって評価した。

## 【0150】

◎: 剥離は全く認められない

○: マス目のフチがわずかにとれる

△: マス目のフチ以外にもわずかに剥離が認められる

×: 著しい剥離が認められる

湯中硬度: 試験塗板を200℃で1分間加熱した後、80℃の温水中に10分間浸漬し、80℃の温水中にて鉛筆硬度を測定した。評価はJIS K-5400 8.4.2(1990)におけるやぶれ法にて行った。

【0151】また、前記実施例及び比較例で得た各塗料組成物について、下記方法にしたがってレベリング性の試験を行った。

【0152】レベリング性: 各塗料組成物を、ロールコート法(ナチュラル塗装)により乾燥膜厚が5μmとなるようにPET鋼板上に塗装し、塗装から紫外線照射までが0.5秒となる条件で紫外線照射を行って硬化させたときの塗面外観を目視にて評価した。評価は下記基準にしたがって行った。

## 【0153】

◎: 塗面にロール目が見られず平滑性に優れている

○: 塗面にロール目が見られるが、平滑性良好である

△: 塗面にロール目がかなり見られ、平滑性がかなり劣る

×: 塗面にロール目が顕著に見られ、平滑性が著しく劣る。

## 【0154】試験結果

上記試験の結果を下記表3に示す。

## 【0155】

【表4】



